

Научная статья

Расчёт процессов высокотемпературной оксидной и сульфидно-оксидной коррозии сплава $Fe_{76}Cr_{24}$ на основе связанной модели хемомеханики

Д.С. Дудин, И.Э. Келлер

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация

Эксплуатация деталей газотурбинных двигателей при повышенных температурах в агрессивных средах, содержащих кислород и сернистые соединения, ведёт к образованию коррозионной плёнки, изменяющей механические характеристики и напряжённое состояние в приповерхностном слое, что в свою очередь влияет на скорость продвижения продуктов коррозии. Высокотемпературная солевая коррозия металлических сплавов сопровождается взаимной диффузией и химическими реакциями между компонентами металла и агрессивными веществами, набуханием материала и возникновением реологических деформаций, вследствие этого процесс необходимо описывать в рамках связанной постановки. С этой целью используется модель, построенная на основе классической термодинамики необратимых процессов, включающая уравнения баланса масс компонентов и уравнение равновесия для материала в целом и учитывающая упруговязкопластическое поведение продуктов коррозии при повышенной температуре. С помощью конечно-элементного пакета COMSOL Multiphysics проведён расчёт процессов высокотемпературного окисления и сульфидно-оксидной коррозии двухкомпонентного сплава железа и хрома. Его результаты предсказывают образование слоистой структуры коррозионной плёнки, продвижение фронта сжимающих остаточных напряжений и коррозии вглубь материала и релаксацию напряжений вблизи поверхности. Сравнение геометрически линейных и нелинейных формулировок модели с учётом и без учёта влияния напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций, а также с учётом и без учёта пластических и вязких деформаций, показало значительное влияние каждого из этих факторов на скорость продвижения фронта коррозии и на напряжённо-деформированное состояние материала.

Ключевые слова: окисление, сульфидно-оксидная коррозия, хемомеханика, связанная модель, взаимная диффузия, напряжения

Получение: 19.11.2025 / *Публикация онлайн:* 01.06.2026

УДК 539.3; 539.219.3

1. Введение

Эксплуатация деталей газотурбинных двигателей при повышенных температурах в агрессивных средах, содержащих кислород и сернистые соединения, ведёт к снижению в поверхностном слое концентрации легирующих элементов, образованию и растрескиванию коррозионной плёнки и последующему разрушению [1–3]. Коррозия сопровождается взаимной диффузией и химическими реакциями компонентов металла и агрессивных веществ, набуханием материала и упруговязкопластическими деформациями. В дополнение к этому высокие эксплуатационные нагрузки способствуют развитию растягивающих напряжений, которые значительно ускоряют скорость коррозии [4]. Для исследования такого многообразия связанных физико-механических процессов необходима модель с минимальным числом констант, что достигается при феноменологическом подходе.

Инженерные модели коррозии и коррозионной стойкости базируются на уравнениях эволюции толщины коррозионного слоя и повреждаемости [5, 6] и содержат минимальное количество параметров. В силу этого они не способны прогнозировать распределение компонентов по толщине коррозионной плёнки, соответствующие им поля деформаций и напряжений и влияние последних на коррозионную стойкость. Для описания эволюции локальных коррозионных повреждений (пятен и трещин) используются модели на основе метода фазового поля [7–11]. Они позволяют эффективно представлять коррозионное разъедание в растворах электролитов материала в случае, когда его масштабы значительно больше, чем толщина коррозионной плёнки.

Связанные системы уравнений диффузионного массопереноса с сопровождающими химическими реакциями в деформируемой среде направлены на математическое моделирование явления неоднородности химического состава и возникающих вследствие этого напряжений. В работах [12, 13] описывается оксидная коррозия хромированной стали с помощью связанной модели взаимной диффузии, деформаций набухания и упруговязких деформаций. В [14] окисление алюминия в неоднородном поле температур представляется посредством связанной модели хемодиффузии и пластического деформирования с учётом конечных пластических деформаций и деформаций набухания. Для более подробной характеристики химической кинетики в модель в качестве дополнительной термодинамической переменной вводится степень протекания химических реакций. Применение в [15] связанной модели диффузии и конечных вязкоупругих деформаций к расчёту процесса окисления трубки карбида кремния показывает значительное влияние вязкой компоненты деформаций на поле напряжений при изменении температуры. В моделях [12–18] учтены вклады среднего напряжения (либо линейной формы тензора напряжений) и его градиента в диффузионные потоки и скорости химических реакций. Возникающие значительные (в несколько ГПа) сжимающие остаточные напряжения в оксидном слое являются причиной замедления и даже остановки движения коррозионного фронта.

Понятие «взаимной диффузии» используется в том случае, когда все компоненты сплава участвуют в диффузионном процессе, вызванном какими-либо причинами, и имеют сравнимые величины диффузионных потоков [19, 20]. В этой связи становится актуальной проблема разделения движения на диффузионную (относительную) и конвективную (переносную) составляющие [21].

Диффузионная составляющая определяется диффузионными потоками, которые могут быть заданы либо относительно локального материального объёма, либо относительно маркеров [19] — инертных частиц, химически не реагирующих с компонентами материала и не диффундирующих в материале. При изучении диффузии компонентов металлических сплавов проводятся базовые эксперименты с диффузионной парой, на поверхность раздела которой внедряются (либо не внедряются) маркеры [19], причём эксперимент с маркерами более информативен. Диффузионные потоки относительно материала являются сбалансированными и определяются набором $N - 1$ независимых коэффициентов диффузии. Диффузионные потоки относительно маркеров оказываются не сбалансированными и для N -компонентной среды выражаются через N независимых парциальных коэффициентов диффузии. Поэтому маркерный подход имеет большую точность их идентификации. Далее эти способы описания диффузии называются «материальным» и «маркерным».

Конвективная составляющая движения возникает в ходе деформирования твёрдого тела и подчиняется уравнениям механики. Конвективную скорость в многокомпонентной сплошной среде можно определить через парциальные скорости компонентов, постулируя сохранение числа молей, объёма либо массы компонентов в локальном материальном объёме [22, 23]. В работах [24] развита механика континуума, в которой в качестве меток используется поле маркеров.

В настоящей работе обсуждаются процессы высокотемпературной оксидной и солевой коррозии при температурах 750–800°С, сопутствующие образованию слоистой структуры продуктов коррозии на поверхности сплава, что отличает их от солевой коррозии, протекающей при более низких температурах (600–750°С) и имеющей преимущественно питтинговый характер (вида отдельных точек, язв, полостей) [25]. Для описания этих процессов в сплаве Fe₇₆Cr₂₄ используется модель [26], базирующаяся на комбинированном подходе к представлению связанных процессов диффузии и деформирования, при котором диффузионные потоки определяются относительно маркерной системы отсчёта [19, 20, 24, 27–32], а уравнения механики записываются в материальной системе [22, 23, 33]. Предполагается, что коррозия протекает по хемодиффузионному механизму с реакциями образования оксида хрома III, оксида железа III и сульфида хрома, в отличие от электрохемодиффузионного механизма, не учитывающего воздействие электрических сил на диффузионные потоки ионов металла и агрессивных веществ [34, 35], что упрощает постановку. Модель включает упругие, пластические, вязкие деформации и деформации набухания, связанные с изменением химического состава элементарного материального объёма, причём три последних составляющих деформации достигают значительных величин, что является существенной особенностью рассматриваемого процесса [36, 37].

Конечно-элементный пакет COMSOL Multiphysics с функцией задания пользовательских систем дифференциальных уравнений позволил реализовать численный расчёт и проследить процесс формирования и продвижения слоистой структуры продуктов коррозии и создаваемое ею напряжённо-деформированное состояние.

2. Связанная модель хемомеханики

Применяется построенная в рамках классической термодинамики необратимых процессов модель, включающая связанные явления взаимной диффузии N компонентов, упругопластические и вязкие деформации с M сопровождающими химическими реакциями [22]. Термодинамический процесс полагается изотермическим. Поскольку коррозионный слой состоит из мелких однородных разнонаправленных кристаллитов [38], свойства материала считаются изотропными. Здесь приводится геометрически нелинейная формулировка системы уравнений, записанная в отсчётной (ненапряжённой и недеформированной) конфигурации. Вывод системы уравнений и её геометрически линейная формулировка изложены в [26]. В модели используются переменные состава, сведённые в таблицу 1.

Таблица 1. Переменные химического состава элементарного объёма материала

Обозначение	Название	Единица измерения	Расчётная формула
N_k	Количество вещества k -го компонента	моль	—
m_k	Молярная масса k -го компонента	кг/моль	—
V_k	Мольный объём k -го компонента	м ³ /моль	—
C_k	Концентрация k -го компонента в отсчётной конфигурации	моль/м ³	$C_k = dN_k/dV$
\mathcal{P}_k	Плотность k -го компонента в отсчётной конфигурации	кг/м ³	$\mathcal{P}_k = m_k C_k$
Φ_k	Объёмная доля k -го компонента в отсчётной конфигурации	—	$\Phi_k = C_k V_k$
C	Полная концентрация в отсчётной конфигурации	моль/м ³	$C = \sum_{k=1}^N C_k$
\mathcal{P}	Полная плотность в отсчётной конфигурации	кг/м ³	$\mathcal{P} = \sum_{k=1}^N \mathcal{P}_k$
ξ_k	Мольная доля k -го компонента	—	$\xi_k = C_k/C$
x_k	Массовая доля k -го компонента	—	$x_k = \mathcal{P}_k/\mathcal{P}$

Градиент полной деформации \mathbf{F} мультипликативно раскладывается на вязкую \mathbf{F}_c , пластическую \mathbf{F}_p , упругую \mathbf{F}_e составляющие и кратность изменения объёма за счёт набухания J_s .

$$\mathbf{F} = (\nabla \mathbf{x})^T, \quad \mathbf{F}_e = J_s^{-1/3} \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_c^{-1} \cdot \mathbf{F}_p^{-1},$$

где ∇ — оператор градиента в отсчётной конфигурации, $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)$ — пространственный радиус-вектор, а \mathbf{X} — радиус-вектор в отсчётной конфигурации. Объёмные деформации реологических компонент находятся так:

$$J = \det(\mathbf{F}), \quad J_s = \sum_{k=1}^N V_k C_k, \quad J_e = J/J_s, \quad \det(\mathbf{F}_p) = \det(\mathbf{F}_c) = 1.$$

Изменения в химическом составе элементарного объёма материала подчиняются уравнениям баланса масс, записанным относительно материала:

$$\mathcal{P} \dot{x}_k = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + m_k J \sum_{i=1}^M \nu_k^i \dot{\ell}_i, \quad \dot{x}_k = \frac{\partial x_k(\mathbf{X}, t)}{\partial t} \quad (k = \overline{1, N-1}),$$

где диффузионные потоки компонентов в отсчётной конфигурации задаются следующим образом:

$$\mathbf{J}_k = \mathcal{P} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \left[-D_k \xi_k \nabla x_k + x_k \sum_{i=1}^N \left(D_i \xi_i + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\mathcal{P} D_k \xi_k}{C} - \sum_{j=1}^N m_j D_j \xi_j^2 \right) \right) \nabla x_i + \frac{1}{\mathcal{P} R T} \left(x_k \sum_{i=1}^N m_i D_i (J_s x_i - \Phi_i) + m_k D_k (\Phi_k - J_s x_k) \right) \nabla \sigma_m \right], \quad D_k = \sum_{i=0}^M \bar{x}_i D_k^i. \quad (1)$$

В (1) материальные диффузионные потоки выражены через маркерные диффузионные потоки, при этом D_k^i — парциальный коэффициент диффузии для k -го компонента в i -й фазе [26], а также присутствуют слагаемые с градиентом среднего напряжения, способного как замедлять, так и ускорять процессы диффузии.

Скорость i -й химической реакции со стехиометрическими коэффициентами ν_k^i имеет вид:

$$\dot{\ell}_i = k_i \prod_{j=1, \nu_j^i < 0}^N \xi_j^{-\nu_j^i} \left(1 - \exp \left(A_i^0 - \frac{\sum_{k=1}^N \nu_k^i V_k}{R T} \sigma_m \right) \prod_{k=1}^N \xi_k^{\nu_k^i} \right) \quad (i = \overline{1, M}). \quad (2)$$

В данном выражении присутствует связь скорости химической реакции от химического сродства (меры способности атомов или молекул вступать в химическое взаимодействие и образовывать новые соединения), заимствованная из [18]. При этом в [18] химическое сродство зависит от линейной формы первого тензора напряжений Пиолы–Кирхгофа, а в (2) — от среднего напряжения, но оба варианта описывают в расчётах замедление скорости химической реакции при росте напряжений.

Набор переменных химического состава \bar{x}_i , где $i = \overline{0, M}$, определяется одним из механизмов коррозии, а сами переменные при $i = 0$ характеризуют массовые доли металла, при $i \geq 1$ — продукты коррозии в отсутствие диффузионно подвижных агрессивных компонентов (кислорода и серы). Выражения для их определения приводятся далее при постановке конкретной задачи. Коэффициенты диффузии D_k^i , $\{k, i\} = \{\overline{1, N}, \overline{0, M}\}$, константа скорости k_i и безразмерное стандартное химическое сродство A_i^0 , $i = \overline{1, M}$ i -й химической реакции являются параметрами модели диффузии с сопутствующими химическими реакциями. Связи между переменными химического состава задаются соотношениями:

$$C_k = \frac{\mathcal{P} x_k}{m_k}, \quad \Phi_k = C_k V_k, \quad \xi_k = \frac{\mathcal{P} x_k}{C m_k}, \quad C = \sum_{k=1}^N C_k, \quad x_N = 1 - \sum_{k=1}^{N-1} x_k.$$

Для описания квазистатических процессов упруговязкопластического деформирования при конечных деформациях принимается модель из [39], дополненная уравнениями состояния для деформаций набухания за счёт изменения химического состава:

$$\nabla \cdot (\mathbf{F} \cdot \mathbf{S}) = 0, \quad \mathbf{S} = \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}_e \cdot (K \operatorname{tr}(\mathbf{E}_e) \mathbf{I} + 2G \operatorname{dev}(\mathbf{E}_e)) \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T}, \quad \mathbf{E}_e = \frac{1}{2} (\mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e - \mathbf{I}), \quad (3)$$

$$K = \sum_{i=0}^M \bar{x}_i K_i, \quad G = \sum_{i=0}^M \bar{x}_i G_i.$$

В (3) входят уравнение равновесия, закон упругости и определение тензора деформаций Коши–Грина. Здесь \mathbf{S} — второй тензор напряжений Пиолы–Кирхгофа, $\operatorname{tr}(\mathbf{A})$ и $\operatorname{dev}(\mathbf{A})$ — след и девиатор тензора \mathbf{A} , \mathbf{I} — единичный тензор, K_i и G_i , $i = \overline{0, M}$ — объёмный и сдвиговой упругие модули для i -й фазы.

Соотношения упругости в терминах тензора напряжений Коши–Грина $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_m \mathbf{I} + \text{dev}(\boldsymbol{\sigma})$ записываются так:

$$\sigma_m = \frac{K}{J} \text{tr}(\mathbf{E}_e), \quad \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}) = \frac{2G}{J} \text{dev}(\mathbf{E}_e).$$

Закон пластического течения имеет вид:

$$\dot{\mathbf{F}}_p = h(\text{dev}(\boldsymbol{\sigma})) \frac{3\dot{\lambda}_p}{2\sigma_Y} \mathbf{F}_p \cdot \mathbf{F}_c \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_c^{-1}, \quad \dot{\lambda}_p = \sqrt{\frac{2}{3}} \mathbf{L}_p : \mathbf{L}_p, \quad \mathbf{L}_p = \dot{\mathbf{F}}_p \cdot \mathbf{F}_p^{-1},$$

где использованы функция текучести Мизеса

$$Q_p = \bar{\sigma} - \sigma_Y, \quad \bar{\sigma} = \sqrt{\frac{3}{2} \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}) : \text{dev}(\boldsymbol{\sigma})},$$

$$h(\text{dev}(\boldsymbol{\sigma})) = \begin{cases} 1, & \text{если } Q_p = 0 \text{ и } \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}) : \text{dev}(\dot{\boldsymbol{\sigma}}) > 0, \\ 0, & \text{если } Q_p < 0 \text{ или } \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}) : \text{dev}(\dot{\boldsymbol{\sigma}}) \leq 0 \end{cases}$$

и закон деформационного упрочнения Джонсона–Кука

$$\sigma_Y = \sigma^0 + b \bar{\varepsilon}_p^n, \quad \bar{\varepsilon}_p = \int_0^t \dot{\lambda}_p d\tau, \quad \sigma^0 = \sum_{i=0}^M \bar{x}_i \sigma_i^0, \quad b = \sum_{i=0}^M \bar{x}_i b_i, \quad n = \sum_{i=0}^M \bar{x}_i n_i.$$

Начальные пределы текучести σ_i^0 , коэффициенты упрочнения b_i и показатели упрочнения n_i^p , $i = \overline{0, M}$ являются параметрами модели пластичности.

Записываются закон вязкого течения и закон скоростного упрочнения Нортона для установившейся стадии ползучести:

$$\dot{\mathbf{F}}_c = \frac{3\dot{\lambda}_c}{2\bar{\sigma}} \mathbf{F}_c \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{F}, \quad \dot{\lambda}_c = A_c \left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_{c,ref}} \right)^{n_c},$$

где A_c и n_c — константы и $\sigma_{c,ref} = 1$ МПа (принято для соблюдения физической размерности).

Система всех сформулированных выше полевых уравнений дополняется начальными

$$\mathbf{v}|_{t=0} \equiv 0, \quad \mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)}{\partial t}, \quad x_k|_{t=0} \equiv x_k^0 \quad (k = \overline{1, N-1})$$

и граничными условиями на материальной поверхности $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$

$$\mathbf{v}|_{\Gamma_1} = 0, \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{S}|_{\Gamma_2} = 0, \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{J}_k|_{\Gamma_2} = J_k^N(x_k), \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{J}_k|_{\Gamma_1} = 0 \quad (k = \overline{1, N-1}),$$

где проекции диффузионных потоков на единичную нормаль к границе даются выражениями:

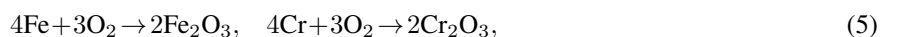
$$J_k^N = -\mathcal{P} d_k \xi_k (x_k - x_k^\Gamma) + \mathcal{P} x_k \sum_{i=1}^N \left(d_i \xi_i + \frac{1}{m_i} \left(\frac{\mathcal{P} d_k \xi_k}{C} - \sum_{j=1}^N m_j d_j \xi_j^2 \right) \right) (x_i - x_i^\Gamma) + \\ + \frac{1}{RT} \left(x_k \sum_{i=1}^N m_i d_i (J_s x_i - \Phi_i) + m_k d_k (\Phi_k - J_s x_k) \right) (\sigma_m - \sigma_m^\Gamma) \quad (k = \overline{1, N-1}). \quad (4)$$

Коэффициенты проницаемости d_k , массовые доли x_k^Γ , $k = \overline{1, N}$ и средние напряжения σ_m^Γ на границе являются параметрами модели и отражают влияние внешней среды на скорость диффузии компонентов через материальную границу. Граничные условия содержат зависимость от среднего напряжения, что характерно для деформируемых твёрдых тел, которая определяется разностью химических потенциалов внешней среды и материала на поверхности [40].

3. Моделирование оксидной и сульфидно-оксидной коррозии

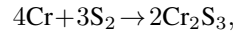
3.1. Постановка задачи

Сформулированная выше модель применяется к расчёту процессов оксидной коррозии при температуре 800°C и сульфидно-оксидной коррозии при температуре 750°C сплава $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{24}$. Механизм оксидной коррозии позаимствован из работы [41] и показан на рисунке 1а. Молекулярный кислород проникает через поверхность внутрь сплава и возбуждает встречную диффузию Fe и Cr и химические реакции образования оксида железа III ($i = 1$) и оксида хрома III ($i = 2$):



с изменениями энергии Гиббса $\Delta G_{Fe_2O_3} = -133$ ккал и $\Delta G_{Cr_2O_3} = -208$ ккал. Поскольку $\Delta G_{Fe_2O_3} < 0$ и $\Delta G_{Cr_2O_3} < 0$, химические реакции (5) могут протекать в прямом направлении без подвода энергии и позволяют моделировать слоистую структуру продуктов коррозии. Таким образом, в модели учитывается 5 компонентов: O_2 , Fe, Cr, Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , которые далее в этом порядке нумеруются от 1 до 5. Принимается, что оксиды диффузионно неподвижны относительно маркеров, но не материала, то есть $D_4 = 0$ и $D_5 = 0$.

Механизм сульфидно-оксидной коррозии, представленный на рисунке 1б, взят из работы [38]. Молекулярный кислород и сера проникают внутрь сплава и вызывают встречную диффузию компонентов. Вместе с оксидами железа III и хрома III (5) в химической реакции ($i = 3$):



образуется сульфид хрома. Данная реакция имеет отрицательное приращение энергии Гиббса $\Delta G_{Cr_2S_3} = -76$ ккал, что даёт ей возможность протекать без подвода энергии извне и моделировать слоистую структуру из трёх продуктов коррозии. Теперь в модели учитывается 7 компонентов: O_2 , Fe, Cr, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , S_2 и Cr_2S_3 , которые, соответственно, нумеруются от 1 до 7. Принимается, что сульфид диффузионно неподвижен относительно маркеров, но не материала, то есть $D_7 = 0$. Термодинамические расчёты выявляют вероятность образования других форм оксидов и сульфидов без подвода энергии извне, что может использоваться для уточнения сформулированной модели.

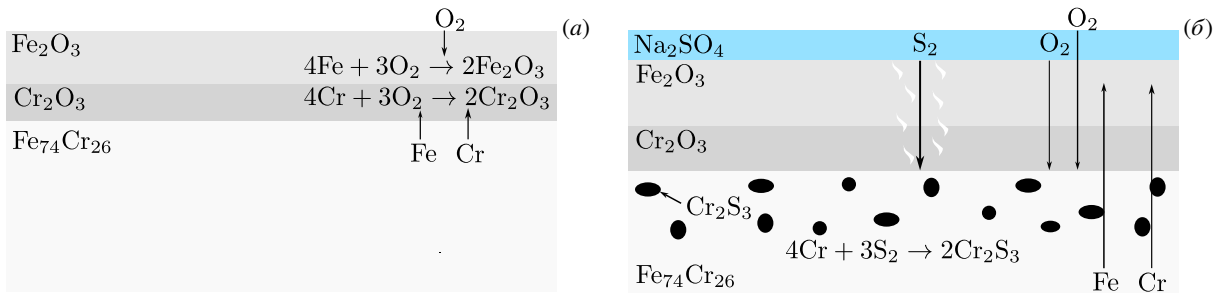


Рис. 1. Механизмы окисления (а) и сульфидно-оксидной коррозии (б) сплава $Fe_{76}Cr_{24}$

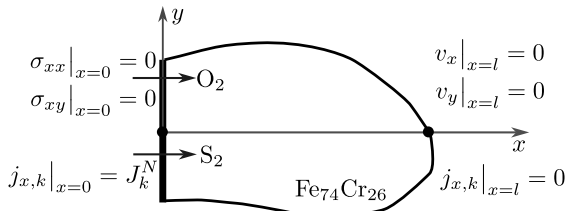


Рис. 2. Расчётная схема задачи

Закономерности формирования слоистой структуры продуктов коррозии исследуются в одномерной задаче о проникновении кислорода и серы внутрь полупространства через его поверхность (Рис. 2). Вводятся следующие гипотезы:

– поля переменных химического состава однородны вдоль осей y и z

$$x_k = x_k(x, t) \quad (k = \overline{1,7}); \quad (6)$$

– поля компонент деформаций вдоль осей y и z ограничены

$$F_{xx} = F_{xx}(x, t), \quad F_{yy} = F_{zz} = 1, \quad F_{ij} = 0 \quad (ij = \{xy, xz, yz\}); \quad (7)$$

– поля компонент напряжений удовлетворяют условиям

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{zz}(x, t) \neq 0, \quad \sigma_{xx} \equiv \sigma = \text{const}, \quad \sigma_{ij} = 0 \quad (ij = \{xy, xz, yz\}); \quad (8)$$

– поверхность полупространства полагается свободной от напряжений.

Гипотезы (6)–(8) применяются к системе уравнений, представленной в разделе 2. При рассмотрении сульфидно-оксидной коррозии переменные химического состава \bar{x}_i задаются в форме относительных массовых долей:

$$\bar{x}_0 = \frac{1 - x_4 - x_5 - x_7}{1 - x_1 - x_6}, \quad \bar{x}_1 = \frac{x_4}{1 - x_1 - x_6}, \quad \bar{x}_2 = \frac{x_5}{1 - x_1 - x_6}, \quad \bar{x}_3 = \frac{x_7}{1 - x_1 - x_6},$$

которые можно сравнить с экспериментальными данными рентгеновской спектрометрии. В случае оксидной коррозии выражения $x_6 = 0$ и $x_7 = 0$ характеризуют массовые доли компонентов, когда нет свободного кислорода и серы. Например, в начальный момент времени внутри сплава агрессивные вещества отсутствуют, поэтому $\bar{x}_0 = 1$, $\bar{x}_i = 0$, $i = \overline{1,3}$.

Авторами данной статьи принимается, что коэффициенты проницаемости, входящие в граничные условия (4), задаются соотношениями:

$$d_k = \frac{D_k^0}{h_0} \quad (k = \overline{1,7}), \quad (9)$$

где h_0 — параметр размерности длины. Предположение (9) упрощает идентификацию коэффициентов проницаемости в многокомпонентном континууме и требует задания единственного коэффициента, а именно h_0 , при известных коэффициентах диффузии.

Значения физико-механических параметров и начальных массовых долей компонентов, используемых в расчётах, приведены в таблице 2. Молярные массы и объёмы взяты из справочника, кроме молярного объёма молекулярного кислорода V_1 и серы V_6 , которые в твёрдом теле оценены в предположении, что молярный объём оксида хрома определяется суммой молярных объёмов хрома и кислорода, а сульфида хрома — суммой молярных объёмов хрома и серы:

$$V_1 = \frac{2}{3}(V_{Cr_2O_3} - 2V_{Cr}), \quad V_6 = \frac{2}{3}(V_{Cr_2S_3} - 2V_{Cr}).$$

По значениям молярных масс и объёмов вычислена плотность сплава: $\mathcal{P} = 1/(x_2^0 V_2/m_2 + x_3^0 V_3/m_3)$. При идентификации параметров модели константы скорости химической реакции k_i проварьированы в диапазоне

Таблица 2. Значения физических и механических постоянных для компонентов (1 – O₂, 2 – Fe, 3 – Cr, 4 – Fe₂O₃, 5 – Cr₂O₃, 6 – S₂, 7 – Cr₂S₃) и фаз (0 – Fe₇₆Cr₂₄, 1 – Fe₂O₃, 2 – Cr₂O₃, 3 – Cr₂S₃)

Обозн.	Ед. изм.	Компонент						
		1	2	3	4	5	6	7
x_k^0	—	0	0.76	0.24	0	0	0	0
m_k	г/моль	32	55.85	52	159.7	152	64	200
V_k	см ³ /моль	10.84	7.1	7.23	30.46	29.17	25.7	38.15
ν_k^1	—	-3	-4	0	2	0	0	0
ν_k^2	—	-3	0	-4	0	2	0	0
ν_k^3	—	0	0	-4	0	0	-3	2
Геометрически нелинейная модель окисления								
D_k^0	см ² /с	$5.4 \cdot 10^{-14}$	$5.4 \cdot 10^{-14}$	$5.4 \cdot 10^{-14}$	0	0	—	—
D_k^1	см ² /с	$18.8 \cdot 10^{-13}$	$13.4 \cdot 10^{-13}$	$13.4 \cdot 10^{-13}$	0	0	—	—
D_k^2	см ² /с	$18.8 \cdot 10^{-13}$	$16.1 \cdot 10^{-13}$	$16.1 \cdot 10^{-13}$	0	0	—	—
A_j^0	—	-21	-28	—				
x_k^f	—	0.24	0	0	0.76	0	—	—
Геометрически линейная модель окисления								
D_k^0	см ² /с	$5.5 \cdot 10^{-14}$	$5.5 \cdot 10^{-14}$	$5.5 \cdot 10^{-14}$	0	0	—	—
D_k^1	см ² /с	$19.2 \cdot 10^{-13}$	$13.8 \cdot 10^{-13}$	$13.8 \cdot 10^{-13}$	0	0	—	—
D_k^2	см ² /с	$19.2 \cdot 10^{-13}$	$13.8 \cdot 10^{-13}$	$13.8 \cdot 10^{-13}$	0	0	—	—
Геометрически нелинейная модель сульфидно-оксидной коррозии								
D_k^0	см ² /с	$5.7 \cdot 10^{-13}$	$5.7 \cdot 10^{-13}$	$5.7 \cdot 10^{-13}$	0	0	$5.7 \cdot 10^{-13}$	0
D_k^1	см ² /с	$2 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	0	0	$2 \cdot 10^{-11}$	0
D_k^2	см ² /с	$2 \cdot 10^{-11}$	$8.6 \cdot 10^{-12}$	$8.6 \cdot 10^{-12}$	0	0	$2 \cdot 10^{-11}$	0
D_k^3	см ² /с	$5.7 \cdot 10^{-13}$	$5.7 \cdot 10^{-13}$	$5.7 \cdot 10^{-13}$	0	0	$2 \cdot 10^{-11}$	0
A_j^0	—	-16	-28	-12	—			
x_k^f	—	0.24	0	0	0.56	0	0.2	0
Геометрически линейная модель сульфидно-оксидной коррозии								
D_k^0	см ² /с	$6.2 \cdot 10^{-13}$	$6.2 \cdot 10^{-13}$	$6.2 \cdot 10^{-13}$	0	0	$6.6 \cdot 10^{-13}$	0
D_k^1	см ² /с	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$1.5 \cdot 10^{-11}$	$1.5 \cdot 10^{-11}$	0	0	$2.3 \cdot 10^{-11}$	0
D_k^2	см ² /с	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$7.4 \cdot 10^{-12}$	$7.4 \cdot 10^{-12}$	0	0	$2.3 \cdot 10^{-11}$	0
D_k^3	см ² /с	$6.2 \cdot 10^{-13}$	$6.2 \cdot 10^{-13}$	$6.2 \cdot 10^{-13}$	0	0	$2.3 \cdot 10^{-11}$	0
A_j^0	—	-19	-26	-9	—			
Фаза								
k_j	моль/(с·мкм ³)	0		1		2		3
		—	—	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	
K_j	ГПа	100	133	133	133	133	133	133
G_j	ГПа	46.1	61.5	61.5	61.5	61.5	61.5	61.5
σ_j^0	МПа	137	137	137	137	137	137	137
n_j^p	—	0.4	1	1	1	1	1	1
b_j	МПа	535	4500	4500	4500	4500	4500	4500
\mathcal{P}	кг/м ³	7730						
h_0	мкм	0.02						
σ_m^f	МПа	0						
R	Дж/(моль·К)	8.31						
T	К	1023						
$\sigma_{c,ref}$	МПа	1						
n_c	—	1						
A_c	1/с	$2.3 \cdot 10^{-10}$						

от 10^{-4} до 10 моль/(с·мкм³) и, так как они значимо не влияют на результаты решения, принято минимальное значение: $k_i = 10^{-4}$ моль/(с·мкм³).

Скорости распространения фронтов химических реакций существенно зависят от параметров A_i^0 их кинетических уравнений. На границе расчётной области массовые доли присутствующих молекулярного кислорода x_1^G , молекулярной серы x_6^G и оксида железа x_4^G оказываются связанными соотношением $x_1^G + x_4^G + x_6^G = 1$, поскольку массовые доли компонентов сплава и других продуктов коррозии отсутствуют. При расчёте процесса окисления и сульфидно-оксидной коррозии, соответственно, принимается: $x_1^G = 0.24$, $x_6^G = 0$ и $x_1^G = 0.24$, $x_6^G = 0.2$. Заданные значения обеспечивают адекватное распределение массовых долей компонентов вблизи границы и удовлетворяют экспериментальным данным об эволюции коррозионных слоёв со временем. Для параметра размерности длины принято значение $h_0 = 0.02$ мкм, что способствует формированию слоистой структуры продуктов коррозии за адекватное время. Уменьшение значения параметра размерности практически не влияет на глубину проникновения фронта коррозии к моменту завершения вычислительного эксперимента, который составляет 500 ч для процесса окисления [41] и 168 ч для сульфидно-оксидной коррозии [38], но значительно увеличивает время решения задачи.

Константы модели пластичности металла идентифицированы по данным кривых растяжения [42]. Для продуктов коррозии использована модель линейного упрочнения ($n_1^p = n_2^p = n_3^p = 1$) с начальными пределами текучести, равными начальному пределу текучести металла: $\sigma_1^0 = \sigma_2^0 = \sigma_3^0 = \sigma_0^0$. Ввиду отсутствия данных испытаний коэффициенты упрочнения, модули упругости оксидов и сульфида приняты равными друг другу: $b_1 = b_2 = b_3$, $K_1 = K_2 = K_3$, $G_1 = G_2 = G_3$. Значения упругих постоянных для оксида хрома взяты из [43], а для металла — из [44]. Показатель степени закона ползучести задан равным единице [43]. Коэффициент упрочнения b_1 и коэффициент скорости ползучести A_c определены по данным об изменении со временем напряжения на поверхности $x = 0$ коррозионного слоя, состоящего преимущественно из Fe_2O_3 , [45].

Коэффициенты диффузии D_k^j и безразмерное стандартное химическое сродство A_i^0 для каждой химической реакции выбирались таким образом, чтобы удовлетворить данным о геометрических параметрах коррозионных слоёв в конечный момент времени. Для задачи окисления использованы данные из [41]: толщина слоя оксида железа 4.2 мкм и толщина слоя оксида хрома 3.1 мкм после 500 ч воздействия кислорода. Для моделирования сульфидно-оксидной коррозии приняты данные из работы [38]: толщина слоя сульфида хрома 2.5 мкм, толщина слоя оксида железа 7.5 мкм и оксида хрома 2.5 мкм после 168 ч воздействия кислорода и серы. Указанные значения соответствуют средним толщинам коррозионных слоёв вдоль границы материала при испытаниях. Подобранные коэффициенты диффузии приведены в таблице 2. Порядок значений коэффициентов диффузии Cr и Fe в сплаве $FeCr$ $5 \cdot 10^{-14}$ – $5 \cdot 10^{-13}$ при температурах 750–800°C скорее соответствует литературным данным для коэффициентов диффузии Cr и Fe в сплавах $FeNiCr$ 10^{-14} с учётом поправки на температуру [46]. Заданная совокупность параметров не является единственной: их значения могут уточняться с учётом дополнительных данных о геометрических характеристиках коррозионных слоёв в другие моменты времени. Константы геометрически нелинейной и геометрически линейной моделей определяются независимо друг от друга.

Численное моделирование осуществлено в прикладном пакете программ COMSOL Multiphysics, позволяющем решать пользовательские системы уравнений с помощью метода конечных элементов и схем обратного интегрирования по времени.

3.2. Результаты моделирования процесса окисления

Распределения массовых долей x_k компонентов химического состава и молярных долей Ξ_k химических элементов в отсутствие свободного кислорода

$$\Xi_O = \frac{3C_4 + 3C_5}{C_2 + C_3 + 5C_4 + 5C_5}, \quad \Xi_{Fe} = \frac{C_2 + 2C_4}{C_2 + C_3 + 5C_4 + 5C_5}, \quad \Xi_{Cr} = \frac{C_3 + 2C_5}{C_2 + C_3 + 5C_4 + 5C_5} \quad (10)$$

в текущей конфигурации в конечный момент времени $t = 500$ ч, полученные с помощью геометрически нелинейной формулировки модели, показаны на рисунке 3. В (10) использованы концентрации C_k в отсчётной конфигурации (см. Табл. 1). Химический состав имел однородное начальное распределение:

$$x_1 = x_4 = x_5 \equiv 0, \quad x_2 \equiv x_2^0, \quad x_3 \equiv x_3^0,$$

где значения x_k^0 приведены в таблице 2. Переменные химического состава (10) применяются в спектроскопической аппаратуре.

Результаты моделирования процесса окисления приведены на рисунке 3, где видны четыре зоны. Зона оксида железа $0 \leq x \leq 3.6$ мкм характеризуется отсутствием свободного кислорода (не вступивших в химическую реакцию с кислородом) хрома и железа и постоянным значением Ξ_{Fe} . Здесь наблюдается взаимная диффузия O_2 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 относительно материала. В переходной зоне $3.6 \leq x \leq 4.7$ мкм падение массовой доли оксида железа сопровождается значительным ростом массовой доли оксида хрома и появлением диффузионных потоков Fe и Cr, которые движутся навстречу O_2 . Последнее утверждение следует из анализа профилей диффузионных потоков Fe, Cr и O_2 по глубине коррозионного слоя, которые здесь не представлены. Зона оксида хрома $4.7 \leq x \leq 8.4$ мкм определяется постоянным значением Ξ_{Cr} . В зоне сплава $x > 8.4$ мкм отсутствуют продукты коррозии и протекает

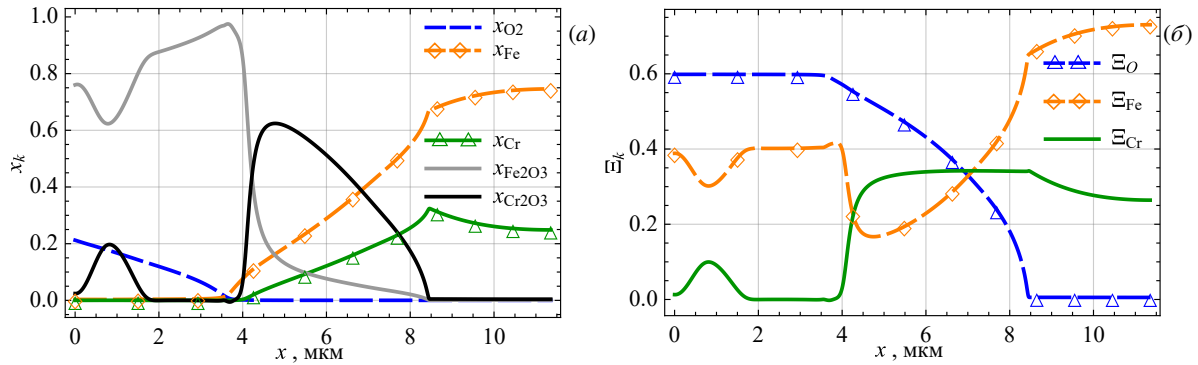


Рис. 3. Профили массовых долей (а) и молярных долей химических элементов в отсутствие свободного кислорода (б) при окислении в конечный момент времени $t = 500$ ч

диффузия Fe и Cr. Толщины зон оксида железа и оксида хрома при $t = 500$ ч сопоставимы с экспериментальными значениями, полученными в [41].

Профили массовых долей оксида железа и хрома в разные моменты времени показаны на рисунке 4. При идентификации модели выявлено, что образование слоя оксида хрома под слоем оксида железа в конечный момент времени возможно, если безразмерное стандартное химическое сродство химических реакций удовлетворяет соотношению $|A_{Cr_2O_3}^0| > |A_{Fe_2O_3}^0|$, то есть скорость образования оксида хрома выше, чем скорость образования оксида железа. За счёт этого в начальный момент времени формируется только слой оксида хрома. Когда свободный Cr на границе заканчивается, скорость реакции O_2 с Cr становится нулевой, что при положительной скорости реакции O_2 с Fe и диффузии Cr_2O_3 , направленной по оси x , приводит к появлению зоны оксида железа. С течением времени изменяются только геометрические характеристики зон, но не их качественная картина.

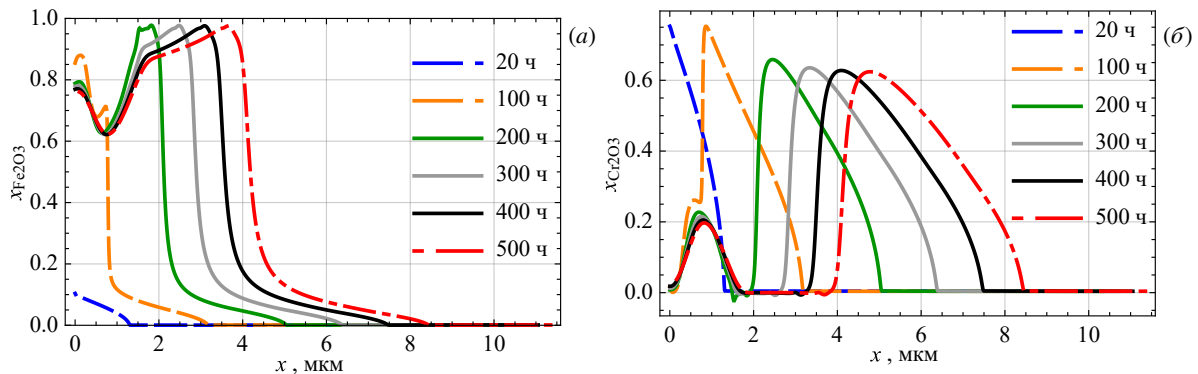


Рис. 4. Профили по глубине расчётной области массовых долей оксида железа (а) и оксида хрома (б) в разные моменты времени процесса окисления

На рисунке 5 демонстрируется влияние геометрической нелинейности, ползучести и действия напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций на величину трансверсальных напряжений на границе $x = 0$ мкм и на их профили по глубине расчётной области в конечный момент времени $t = 500$ ч. При отсутствии вязкой компоненты деформаций по мере распространения коррозионного фронта абсолютное значение напряжений на границе увеличивается (Рис. 5а, линии с треугольными маркерами), а минимальное значение располагается на границе в каждый момент времени. Учёт вязкой компоненты (Рис. 5, чёрные линии и линии с круглыми маркерами) даёт два минимума и один максимум на кривых. Минимумы (Рис. 5а, $t = 20$ ч и $t = 100$ ч) возникают на окончательной стадии формирования слоёв оксида хрома и оксида железа, а максимум ($t = 60$ ч) — на начальной стадии формирования слоя оксида железа. Минимумы и максимум на профиле напряжений (Рис. 5б) связаны с теми же стадиями. При использовании геометрически линейных соотношений релаксация напряжений протекает более интенсивно (Рис. 5а, пунктирные и сплошные линии с круглыми маркерами): минимумы располагаются выше и возникают раньше; минимальные значения напряжений располагаются ниже (см. Рис. 5б, $x_{min,1}^{lin} = 4.1$ мкм против $x_{min,1}^{nonl} = 3.5$ мкм и $x_{min,2}^{lin} = 7.3$ мкм против $x_{min,2}^{nonl} = 7.2$ мкм). Учёт действия напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций уменьшает значение максимума напряжений на границе в случае геометрически нелинейной постановки (Рис. 5а, см. сплошную чёрную линию и сплошную линию с круглыми маркерами при $t = 80$ ч, $\sigma_{max}^{stress, creep} = -410$ МПа против $\sigma_{max}^{creep} = -290$ МПа) и значительно сказывается на профилях распределения напряжений при геометрически линейной и нелинейной постановках в конечный момент времени (Рис. 5б). Если не принимать во внимание пластические и вязкие свойства продуктов коррозии, минимальное значение напряжений на границе достигнет нереалистичной величины порядка -30 ГПа в конечный момент времени, что обосновывает необходимость учёта механизмов релаксации.

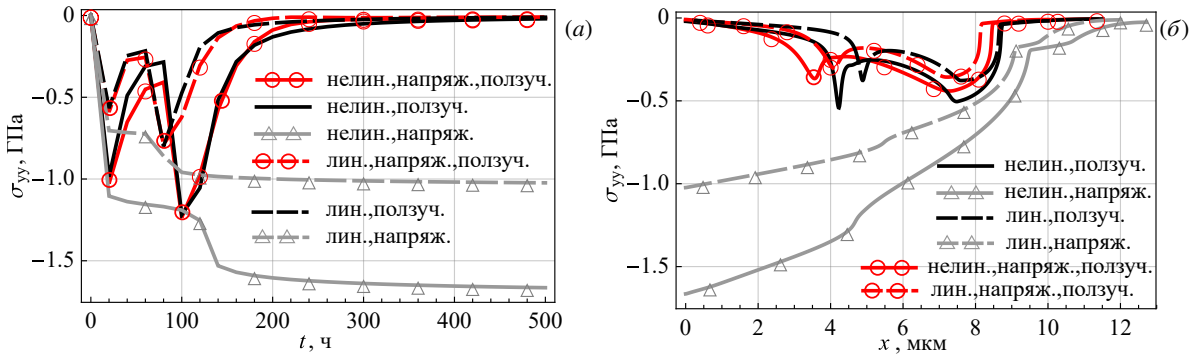


Рис. 5. Трансверсальные напряжения на границе $x = 0$ мкм в зависимости от времени (а) и их профили при $t = 500$ ч (б) по моделям окисления, учитывающим: геометрическую нелинейность, действие напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций, ползучесть

Неоднородное распределение массовых долей компонентов ведёт к набуханию материала, который, согласно гипотезе (7), находится в условиях поперечного стеснения, вследствие чего возникают трансверсальные напряжения $\sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ (Рис. 6а). В течение первых 100 ч моделирования процесса максимум модуля трансверсальных напряжений располагается на поверхности расчётной области, но затем смещается вглубь материала. Такое качественное изменение объясняется неоднородной релаксацией напряжений при вязком течении, определяемом законом Нортона. Кроме того, максимальные отрицательные трансверсальные напряжения в промежутке времени $100 < t < 240$ ч находятся в зоне оксида железа, а в остальное время ($240 < t < 500$ ч) — в зоне оксида хрома.

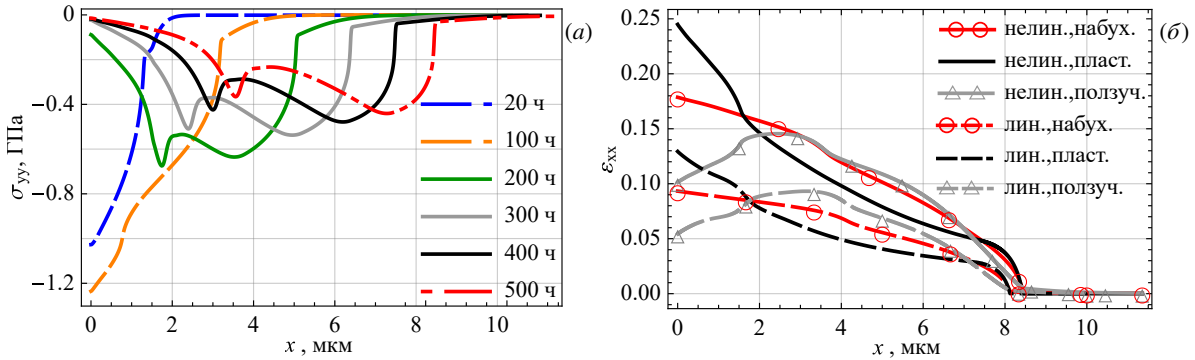


Рис. 6. Профили трансверсальных напряжений при окислении сплава в разные моменты времени (а) и профили продольных логарифмических деформаций набухания, пластических и вязких при $t = 500$ ч, полученные по геометрически линейной и нелинейной моделям (б)

На рисунке 6б показаны профили продольных логарифмических деформаций набухания ε_s , пластичности ε_p и ползучести ε_c . Все продольные компоненты тензора деформаций являются положительными, что в случае геометрически линейной формулировки можно объяснить следующим образом. Связь трансверсальных напряжений и продольных упругих деформаций следует из системы уравнений:

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} ((1-\nu)\varepsilon_{xx}^e + \nu(\varepsilon_{yy}^e + \varepsilon_{zz}^e)) = 0,$$

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} ((1-\nu)\varepsilon_{yy}^e + \nu(\varepsilon_{xx}^e + \varepsilon_{zz}^e)), \quad \varepsilon_{yy}^e = \varepsilon_{zz}^e,$$

и имеет вид:

$$\sigma_{yy} = -\frac{E}{2\nu} \varepsilon_{xx}^e,$$

где E — модуль Юнга и ν — коэффициент Пуассона материала в рассматриваемой точке. Проникновение кислорода и образование оксидов хрома и железа обеспечивают растягивающие деформации набухания, что при запрете перемещений в направлении y создаёт отрицательное поле напряжений $\sigma_{yy} < 0$. Пластичность и ползучесть материала приводит к релаксации напряжений, поэтому, если через $\sigma_{yy}^{el}, \varepsilon_{xx}^{el}$ обозначить напряжения и упругие деформации, возникающие при решении упругой задачи, то имеет место неравенство: $|\sigma_{yy}^{el}| > |\sigma_{yy}|$ либо $\varepsilon_{xx}^{e,el} > \varepsilon_{xx}^e$. Но, в силу аддитивного разложения $\varepsilon_{xx}^e = \varepsilon - \varepsilon_{xx}^s - \varepsilon_{xx}^p - \varepsilon_{xx}^c$, неравенства выполняются за счёт положительности пластических деформаций и деформаций ползучести ($\varepsilon_{xx}^p > 0, \varepsilon_{xx}^c > 0$), препятствующих росту ε_{xx}^e .

Глубины слоёв пластических, вязких деформаций и деформаций набухания совпадают и соответствуют глубине фронта коррозии, то есть неупругие деформации располагаются в зоне оксидов и фронта химической реакции и не появляются в зоне металла.

Деформации набухания и пластические деформации достигают наибольших значений на поверхности (Рис. 6б, чёрные кривые и кривые с круглыми маркерами), а максимум деформаций ползучести располагается в глубине (кривые с треугольными маркерами). Максимальные значения продольных деформаций, полученные по геометрически нелинейной модели, значительно превосходят деформации по модели в линейной формулировке: $\varepsilon_s^{max} = 0.18$ против $\varepsilon_s^{max} = 0.09$, $\varepsilon_p^{max} = 0.25$ против $\varepsilon_p^{max} = 0.13$ и $\varepsilon_c^{max} = 0.14$ против $\varepsilon_c^{max} = 0.09$.

На рисунке 7 представлены зависимости от времени глубин фронтов оксидов хрома и железа и скоростей их распространения, рассчитанные по моделям: геометрически линейной и нелинейной; с учётом и без учёта ползучести, влияния среднего напряжения на скорость химической реакции и градиента среднего напряжения на диффузионные потоки; по несвязанной модели взаимной диффузии. В каждый момент времени глубина слоя оксида хрома определяется фронтальной точкой, в которой массовая доля равна половине его максимального значения $x_{Cr_2O_3}(t, h_{Cr_2O_3}) = x_{Cr_2O_3}^{max}(t)/2$, а глубина слоя оксида железа — координатой точки пересечения профилей массовых долей оксида железа и оксида хрома $x_{Cr_2O_3}(t, h_{Fe_2O_3}) = x_{Fe_2O_3}(t, h_{Fe_2O_3})$. Глубина слоя оксида железа $h_{Fe_2O_3}$ соответствует значению минимальной координаты, при превышении которого массовые доли удовлетворяют неравенству $x_{Cr_2O_3} > x_{Fe_2O_3}$. Для глубины распространения оксида хрома $h_{Cr_2O_3}$ используется оценка, позволяющая выразить «характерную толщину» слоя оксида хрома через разность $h_{Cr_2O_3} - h_{Fe_2O_3}$. Результаты расчётов по несвязанной модели взаимной диффузии могут сравниваться с результатами геометрически нелинейной модели хемомеханики, поскольку в них фигурируют одни и те же значения физических параметров.

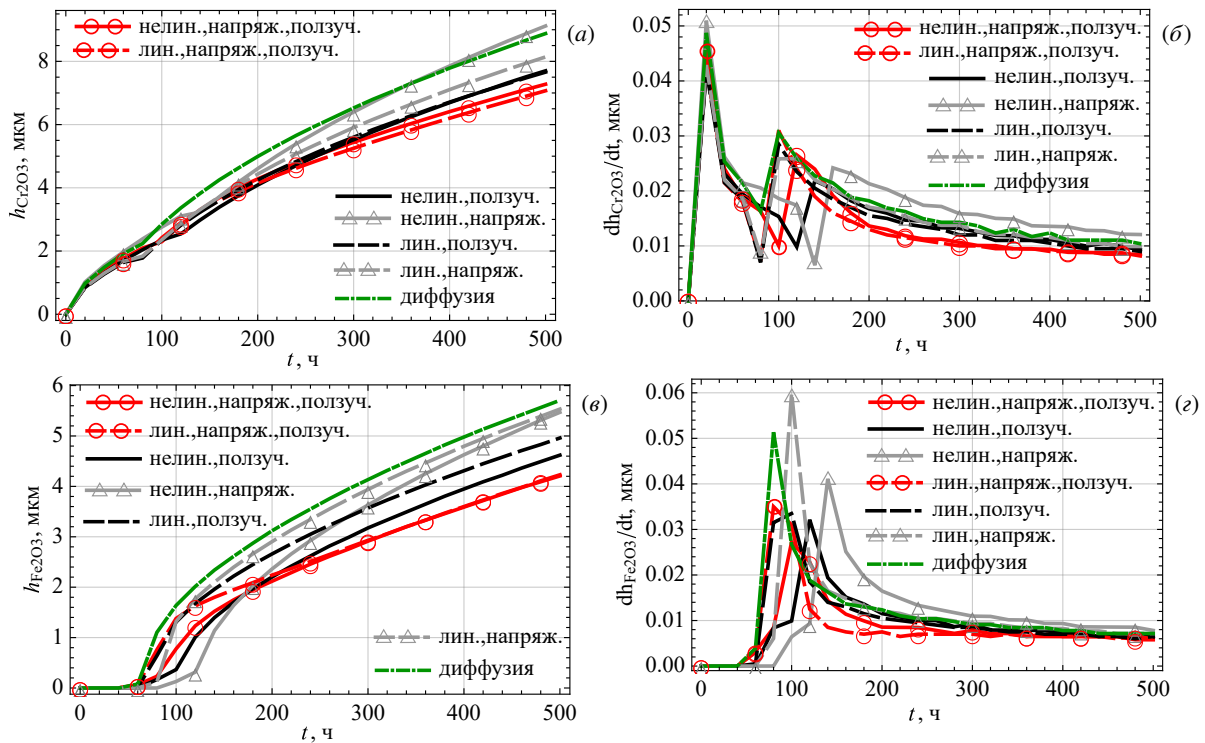


Рис. 7. Глубина (а) и скорость распространения (б) оксида хрома, глубина (в) и скорость распространения (г) оксида железа в зависимости от времени по моделям окисления, учитывающим: геометрическую нелинейность; действие напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций; ползучесть

Анализ скоростей распространения оксида железа и хрома позволяет разделить процесс окисления на три стадии. На первой стадии ($t < 20$ ч) на границе образуется слой оксида хрома, и скорость продвижения фронта контролируется скоростью его образования. Вторая стадия ($20 < t < 100$ ч) характеризуется образованием слоя оксида железа, при этом конкурируют два процесса: окисление железа с захватом кислорода и диффузия кислорода через образующийся слой. Сначала конкуренция приводит к замедлению движения фронта реакции образования оксида железа, а затем — к росту его скорости. На третьей стадии ($t > 100$ ч) скорости распространения фронтов оксидов удовлетворяют асимптотическому соотношению $dh/dt \sim 1/t$. В силу этого развитие коррозии может рассматриваться как процесс, контролируемый взаимной диффузией [19], если пренебречь временем образования оксидных слоёв на длительных промежутках времени.

На рисунке 7 кривые, соответствующие модели взаимной диффузии (см. штрихпунктирные линии), располагаются выше кривых, полученных по хемомеханической модели, что объясняется двумя факторами. Первый фактор связан с определением скорости движения фронтов оксидов как суммы составляющих за счёт диффузионного и конвективного движений, которые являются разнонаправленными. Вклад ползучести в

конвективное движение оказывается значительным (см. линии с круглыми и треугольными маркерами). Второй фактор обуславливается градиентом средних напряжений, от которого зависят диффузионные потоки и который замедляет фронт (см. чёрные линии и линии с круглыми маркерами). Поскольку идентификация геометрически линейных и нелинейных моделей произведена по одним и тем же данным о толщинах оксидных слоёв, сплошные и пунктирные линии с круглыми маркерами на рисунке 7 близки друг к другу, но их близость не гарантируется при $t > 500$ ч.

3.3. Результаты моделирования сульфидно-оксидной коррозии

Молярные доли химических элементов Ξ_k при отсутствии свободного кислорода и свободной серы, применяемые в спектроскопической аппаратуре, определяются следующим образом:

$$\Xi_{\text{O}} = \frac{3C_4 + 3C_5}{C_{s-ox}}, \quad \Xi_{\text{Fe}} = \frac{C_2 + 2C_4}{C_{s-ox}}, \quad \Xi_{\text{S}} = \frac{3C_7}{C_{s-ox}},$$

$$\Xi_{\text{Cr}} = \frac{C_3 + 2C_5 + 2C_7}{C_{s-ox}}, \quad C_{s-ox} = C_2 + C_3 + 5C_4 + 5C_5 + 5C_7,$$

где использованы концентрации C_k в отсчётной конфигурации (см. Табл. 1). Профили массовых долей химических веществ x_k и Ξ_k в текущей конфигурации в конечный момент времени $t = 168$ ч, полученные с помощью геометрически нелинейной формулировки модели, показаны на рисунке 8. Задано однородное начальное распределение химического состава:

$$x_1 = x_4 = x_5 = x_6 = x_7 \equiv 0, \quad x_2 \equiv x_2^0, \quad x_3 \equiv x_3^0,$$

где значения x_k^0 приведены в таблице 2.

Результаты моделирования сульфидно-оксидной коррозии приведены на рисунке 8, где видны шесть зон. Три первые зоны — зона оксида железа $0 < x < 7.2$ мкм, переходная зона $7.2 < x < 8.1$ мкм и зона оксида хрома $8.1 < x < 10.6$ мкм — описаны в разделе 3.2. Теперь в них присутствуют диффузионные потоки серы, а в зоне оксида хрома нарастает массовая доля сульфида серы и появляется её ненулевой материальный диффузионный поток. Это следует из анализа профиля диффузионного потока S_2 , который здесь не представлен. Зона сульфида хрома $10.6 < x < 12.2$ мкм характеризуется практически постоянными значениями Ξ_{Cr} и Ξ_{S} . Во второй переходной зоне $12.2 < x < 13.5$ мкм отсутствует кислород, а массовая доля сульфида серы резко устремляется к нулю. Наконец, зона сплава располагается при $x > 13.5$ мкм. Полученные толщины зон продуктов коррозии в конечный момент времени $t = 168$ ч сравнимы с экспериментальными значениями из работы [38].

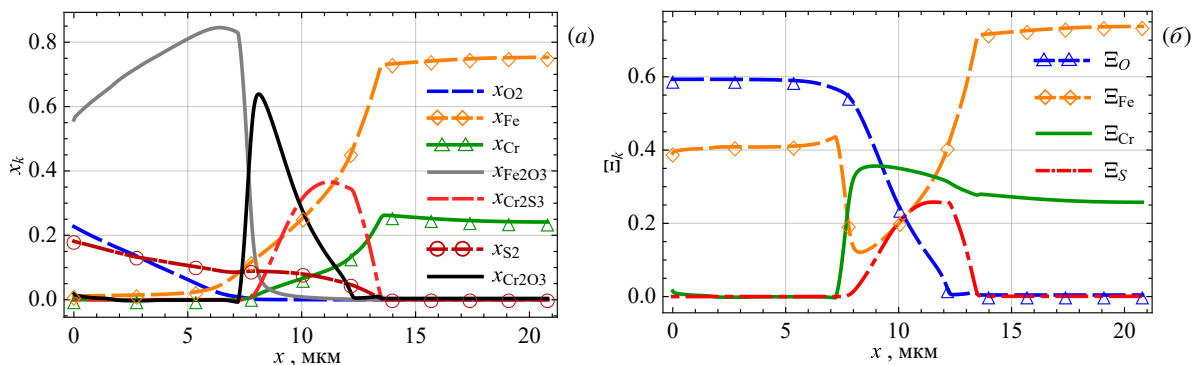


Рис. 8. Профили массовых долей (а) и молярных долей химических элементов при сульфидно-оксидной коррозии в отсутствие свободного кислорода и серы (б) в конечный момент времени $t = 168$ ч

Профили массовых долей оксида железа, оксида и сульфида хрома в разные моменты времени показаны на рисунке 9. При идентификации параметров модели выявлено, что существование слоя сульфида хрома под слоем оксида хрома в конечный момент времени возможно, если безразмерное стандартное химическое сродство химических реакций удовлетворяет соотношению: $|A_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0| > |A_{\text{Cr}_2\text{S}_3}^0|$, то есть скорость возникновения оксида Cr_2O_3 выше, чем сульфида Cr_2S_3 . За счёт этого в начале процесса на границе появляется слой оксида хрома. Реакции образования Fe_2O_3 не происходит из-за меньшего сродства Fe с O_2 , по сравнению с Cr, что отмечалось в разделе 3.2. За счёт различия скоростей химических реакций сера S_2 продвигается вглубь материала больше, чем кислород O_2 , и под слоем оксида хрома образуется слой сульфида хрома. Когда на границе не остаётся свободного хрома, структура из двух слоёв (оксида и сульфида хрома) оказывается сформированной. Далее начинается реакция окисления железа, что приводит к появлению третьего слоя на границе материала. В последующие моменты времени структура продуктов коррозии не претерпевает качественных изменений, а лишь увеличивается их толщина.

На рисунке 10 продемонстрировано влияние геометрической нелинейности, ползучести и действие напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций на трансверсальные напряжения на границе $x = 0$ мкм и

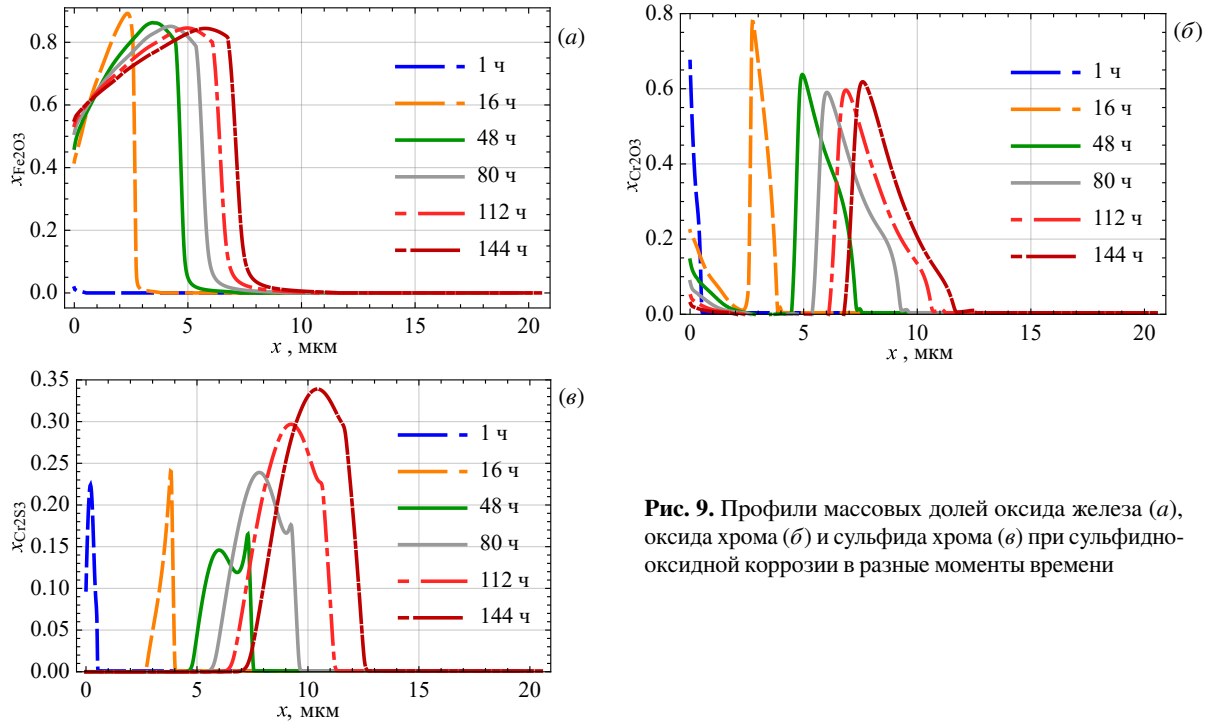


Рис. 9. Профили массовых долей оксида железа (а), оксида хрома (б) и сульфида хрома (в) при сульфидно-оксидной коррозии в разные моменты времени

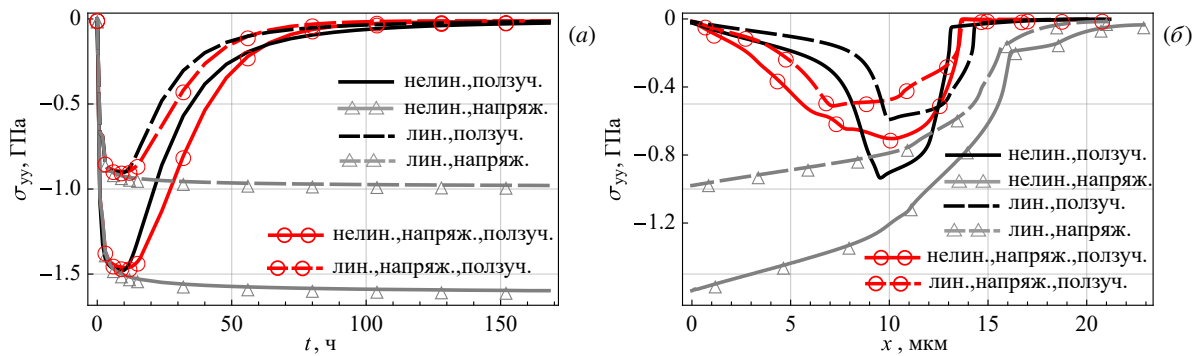


Рис. 10. Трансверсальные напряжения на границе $x = 0$ мкм в зависимости от времени (а) и их профили при $t = 168$ ч (б), рассчитанные по моделям сульфидно-оксидной коррозии, учитывающим нелинейность геометрических соотношений, влияние напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций, ползучесть

на их профили в конечный момент времени $t = 168$ ч. Учёт вязкой компоненты тензора деформаций позволяет напряжениям релаксировать, что приводит к их исчезновению на границе. Образование минимума напряжений в объёме материала не совпадает с событием окончания формирования оксидных слоёв, как это было в случае окисления, а контролируется вязкими свойствами, что объясняется значительно большей скоростью сульфидно-оксидной коррозии. Интенсивность релаксации напряжений выше при использовании геометрически линейной модели, чем геометрически нелинейной (Рис. 10а, пунктирная и сплошная линии с круглыми маркерами). В отличие от процесса окисления (Рис. 5б) минимум профиля напряжений при сульфидно-оксидной коррозии (Рис. 10б, пунктирная и сплошная линии с круглыми маркерами) располагается глубже в случае геометрически нелинейной модели ($x_{min}^{lin} = 7.2$ мкм против $x_{min}^{nonl} = 10.3$ мкм). Учёт действия напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций пренебрежимо мало влияет на минимальные напряжения на границе (Рис. 5а, чёрные линии и линии с круглыми маркерами), но поспособствовал более равномерному распределению напряжений в конечный момент времени и значительному уменьшению величины их минимума: $\sigma_{min}^{stress, creep} = -700$ МПа против $\sigma_{min}^{creep} = -930$ МПа (Рис. 10б, чёрные линии и линии с круглыми маркерами). Отсутствие механизмов релаксации напряжений приводит к их нереалистичным значениям порядка -30 ГПа в конечный момент времени, поэтому принимаются во внимание вязкие деформации.

Трансверсальные напряжения, вызванные неоднородными деформациями набухания в условиях поперечного стеснения (7), показаны на рисунке 11а в разные моменты времени. В отличие от процесса окисления (Рис. 6а), проходящего с меньшей скоростью распространения продуктов коррозии, профили напряжений имеют единственный минимум. Хотя слоистая структура из трёх продуктов коррозии образуется при $t = 8$ ч, для времён $8 < t < 16$ ч минимум по напряжениям остаётся на границе, в зоне оксида железа. При вязком течении минимум смещается вглубь материала и на больших временах (при $t > 40$ ч) переходит в зону оксида хрома.

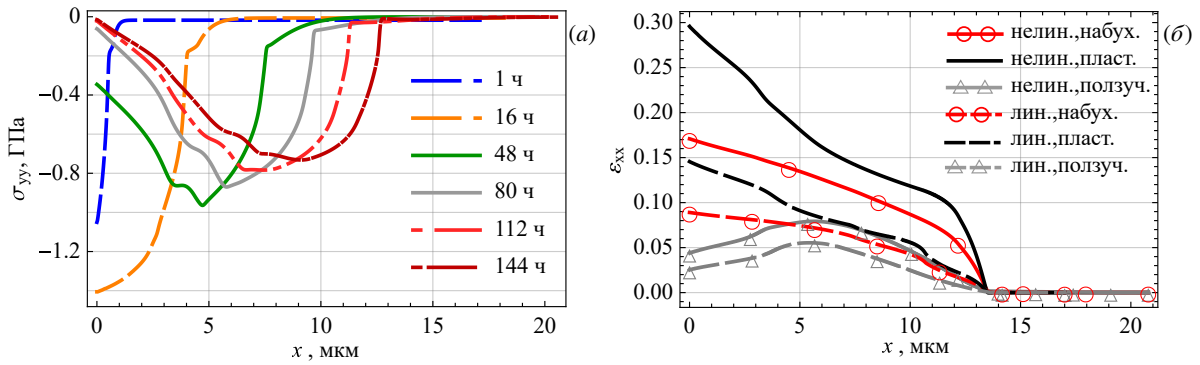


Рис. 11. Профили напряжений в разные моменты времени (а) и профили истинных продольных деформаций набухания, пластических и вязких деформаций при $t = 168$ ч (б), полученные по геометрически линейной и нелинейной моделям сульфидно-оксидной коррозии

Качественные формы профилей продольных логарифмических деформаций набухания ε_s , пластичности ε_p и ползучести ε_c , показанные на рисунке 11б, соответствуют профилям, полученным в задаче окисления. Причина положительности деформаций объяснена в разделе 3.2. Неупругие деформации не проникают зону металла и локализуются в слоях продуктов коррозии. Максимальные значения деформаций набухания и пластических деформаций наблюдаются на поверхности (Рис. 11б, чёрные линии и линии с круглыми маркерами), а деформаций ползучести — внутри коррозионного слоя (кривые с треугольными маркерами). Максимальные значения продольных деформаций, полученные по геометрически нелинейной модели, значительно превосходят деформации геометрически линейной формулировки: $\varepsilon_s^{max} = 0.17$ против $\varepsilon_s^{max} = 0.09$, $\varepsilon_p^{max} = 0.3$ против $\varepsilon_p^{max} = 0.15$ и $\varepsilon_c^{max} = 0.08$ против $\varepsilon_c^{max} = 0.05$.

На рисунке 12 представлены зависимости от времени глубин фронтов оксидов хрома и железа и сульфида хрома и скоростей их распространения. В каждый момент времени определены: глубина слоя сульфида хрома — координатой точки фронта, в которой массовая доля равна половине его максимального значения $x_{Cr_2S_3}(t, h_{Cr_2S_3}) = x_{Cr_2S_3}(t)/2$; глубина слоя оксида хрома — координатой точки пересечения профилей массовых долей оксида хрома и сульфида хрома $x_{Cr_2O_3}(t, h_{Cr_2O_3}) = x_{Cr_2S_3}(t, h_{Cr_2O_3})$; глубина слоя оксида железа — координатой точки пересечения профилей оксида железа и хрома $x_{Fe_2O_3}(t, h_{Fe_2O_3}) = x_{Cr_2O_3}(t, h_{Fe_2O_3})$. Глубины слоёв оксидов железа $h_{Fe_2O_3}$ и хрома $h_{Cr_2O_3}$ соответствуют значению минимальной координаты, при

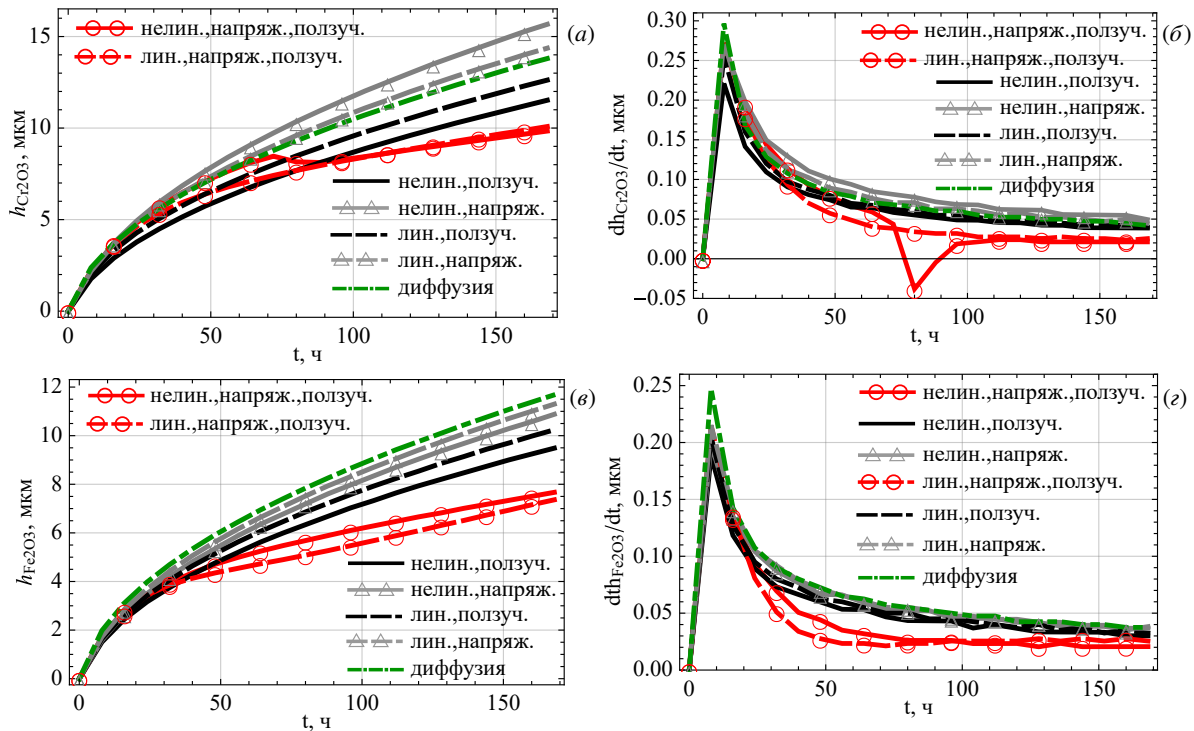


Рис. 12. Глубина и скорость распространения оксида хрома (а, б), оксида железа (в, д), сульфида хрома (д, е) в зависимости от времени, вычисленные по моделям сульфидно-оксидной коррозии, учитывающим геометрическую нелинейность, влияние напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций, ползучесть

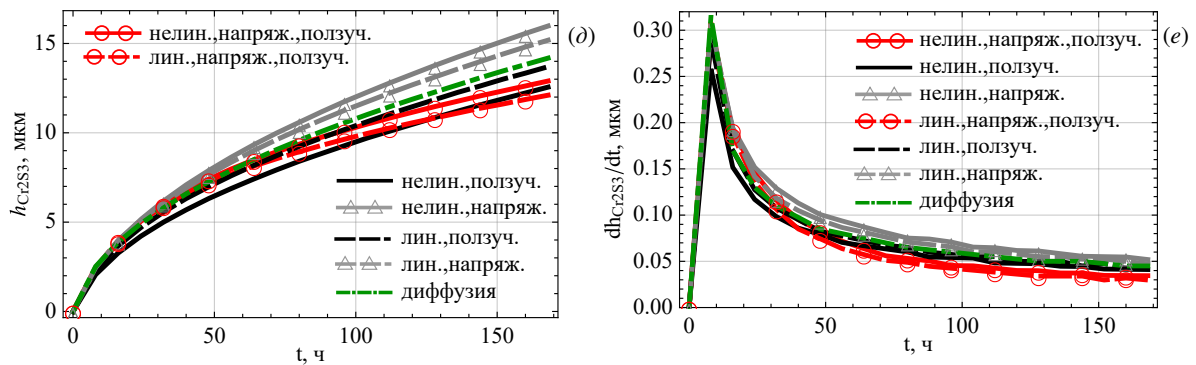


Рис. 12. Продолжение

превышении которого массовые доли удовлетворяют неравенству $x_{Cr_2O_3} > x_{Fe_2O_3}$ (или $x_{Cr_2S_3} > x_{Cr_2O_3}$ для оксида хрома). Для глубины распространения сульфида хрома $h_{Cr_2S_3}$ используется оценка, позволяющая выразить «характерную толщину» слоя сульфида хрома через разность $h_{Cr_2S_3} - h_{Cr_2O_3}$.

Болеe быстрое продвижение продуктов сульфидно-оксидной коррозии позволяет разделить процесс на две стадии (вместо трёх в случае оксидной коррозии). На первой стадии ($t < 8$ ч) формируется слоистая структура продуктов коррозии (Рис. 12б, з, е), а скорость движения фронтов реакций контролируются химической кинетикой. На второй стадии ($t > 8$ ч) скорости распространения фронтов реакций стремятся к асимптоте $dh/dt \sim 1/t$. В силу этого развитие коррозии может рассматриваться как процесс, контролируемый взаимной диффузией [19], если пренебречь временем образования оксидных слоёв на длительных промежутках времени.

Связанность деформационных и диффузионных процессов в хемомеханической модели замедляет скорость распространения коррозии. Конвективный перенос вещества направлен в сторону, противоположную диффузионному переносу, что замедляет коррозию (Рис. 12, см. штрихпунктирную и сплошную чёрную линии). В модели без учёта ползучести действие напряжений на диффузионные потоки и скорости химических реакций ведёт к ускорению фронта коррозии (Рис. 12д, штрихпунктирная линия и сплошная линия с треугольными маркерами) вследствие положительности градиента среднего напряжений по всей глубине (Рис. 10б, сплошная линия с треугольными маркерами). Учёт ползучести ведёт к изменению знака градиента напряжения с отрицательного на положительный (Рис. 10б, сплошная линия с круглыми маркерами), что в совокупности с конвективным переносом за счёт вязкого течения даёт значительное замедление фронта. Поскольку идентификация моделей с линейными и геометрически нелинейными соотношениями произведена по одним и тем же данным о толщинах оксидных слоёв, сплошные и пунктирные линии с круглыми маркерами близки друг к другу (см. Рис. 10), но их близость не гарантируется при $t > 168$ ч.

4. Заключение

Геометрически нелинейная модель связанных процессов взаимной диффузии и упруговязкопластических деформаций с сопровождающими химическими реакциями применена для расчёта процесса окисления и сульфидно-оксидной коррозии жаропрочного сплава $Fe_{76}Cr_{24}$ при повышенной температуре. Модель основывается на «материальном» описании деформирования и «маркерном» описании диффузии, что позволило учесть все N независимых коэффициентов диффузии N -компонентной среды в выражениях для диффузионных потоков. Поставлена одномерная задача продвижения коррозионного фронта вглубь материального полупространства. Результаты расчёта продемонстрировали адекватное моделирование эволюции слоистой структуры продуктов коррозии и напряжённого состояния.

Обнаружено, что в процессе окисления появляется внутренний слой оксида хрома и внешний слой оксида железа, а при сульфидно-оксидной коррозии — внутренний слой сульфида хрома, что согласуется с экспериментом. Учёт связанности хемомеханических процессов значительно влияет на скорость роста коррозионных слоёв, что объясняется сложным движением компонентов посредством диффузии и конвекции. Сравнением геометрически нелинейной формулировки модели с геометрически линейным аналогом показана необходимость использования первой вследствие появления больших деформаций, достигающих 50%. Пластические свойства продуктов коррозии ограничивают напряжения на начальном временном интервале, что приводит к адекватным значениям максимальных сжимающих остаточных напряжений, а свойства ползучести обеспечивают релаксацию напряжений, что подтверждается экспериментом.

Модель может быть полезным инструментом исследования коррозионных процессов при эксплуатации деталей машин, изготовленных из многокомпонентных жаропрочных сплавов. Для теоретического изучения разрушения вследствие коррозии её следует дополнить уравнениями повреждаемости.

Работа выполнена в рамках крупного научного проекта, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2024-535 от 23 апреля 2024 г.).

Литература

1. Пивоварова М.В., Гладкий И.Л. Ресурс деталей газотурбинных двигателей в условиях воздействия коррозионных сред // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2019. Т. 18, № 3. С. 109–117. DOI: 10.18287/2541-7533-2019-18-3-109-117
2. Никитин В.И., Рыбников А.И. Сульфидно-оксидная коррозия материалов и покрытий лопаток газовых турбин // Теплоэнергетика. 2011. № 2. С. 20–29.
3. Sabri K., Si-Chaib M.O., Gaceb M. Assessment of the degraded high-pressure blades in a land-based gas turbine // Journal of Failure Analysis and Prevention. 2021. Vol. 21. P. 689–704. DOI: 10.1007/s11668-020-01076-5
4. Gutman E.M. Mechanochemistry of Solid Surfaces. Singapore: World Scientific Publishing Company, 1994. 332 p.
5. Локощенко А.М., Фомин Л.В. Моделирование поведения материалов и элементов конструкций, находящихся под воздействием агрессивных сред (обзор) // Проблемы прочности и пластичности. 2018. Т. 80, № 2. С. 145–179. DOI: 10.32326/1814-9146-2018-80-2-145-179
6. Evstafeva I., Pronina Y. On the mechanochemical dissolution of shells and its temperature dependence: Discussion of different models // International Journal of Engineering Science. 2023. Vol. 190. 103889. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2023.103889
7. Mai W., Soghrati S. A phase field model for simulating the stress corrosion cracking initiated from pits // Corrosion Science. 2017. Vol. 125. P. 87–98. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.06.006
8. Ansari T.Q., Huang H., Shi S.-Q. Phase field modeling for the morphological and microstructural evolution of metallic materials under environmental attack // npj Computational Materials. 2021. Vol. 7. 143. DOI: 10.1038/s41524-021-00612-7
9. Cui C., Ma R., Martínez-Pañeda E. A phase field formulation for dissolution-driven stress corrosion cracking // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2021. Vol. 147. 104254. DOI: 10.1016/j.jmps.2020.104254
10. Xie C., Bai S., Liu X., Zhang M., Du J. Stress-corrosion coupled damage localization induced by secondary phases in bio-degradable Mg alloys: phase-field modeling // Journal of Magnesium and Alloys. 2024. Vol. 12, no. 1. P. 361–383. DOI: 10.1016/j.jma.2022.04.004
11. Makuch M., Kovacevic S., Wenman M.R., Martínez-Pañeda E. A microstructure-sensitive electro-chemo-mechanical phase-field model of pitting and stress corrosion cracking // Corrosion Science. 2024. Vol. 232. 112031. DOI: 10.1016/j.corsci.2024.112031
12. Cheng H.-J., Zhang X.-C., Jia Y.-F., Yang F., Tu S.-T. A finite element simulation on fully coupled diffusion, stress and chemical reaction // Mechanics of Materials. 2022. Vol. 166. 104217. DOI: 10.1016/j.mechmat.2022.104217
13. Zhou H., Qu J., Cherkaoui M. Stress–oxidation interaction in selective oxidation of Cr–Fe alloys // Mechanics of Materials. 2010. Vol. 42, no. 1. P. 63–71. DOI: 10.1016/j.mechmat.2009.09.007
14. Qin B., Zhong Z. A theoretical model for thermo-chemo-mechanically coupled problems considering plastic flow at large deformation and its application to metal oxidation // International Journal of Solids and Structures. 2021. Vol. 212. P. 107–123. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2020.12.006
15. Zhao Y., Chen Y., Ai S., Fang D. A diffusion, oxidation reaction and large viscoelastic deformation coupled model with applications to SiC fiber oxidation // International Journal of Plasticity. 2019. Vol. 118. P. 173–189. DOI: 10.1016/j.ijplas.2019.02.003
16. Attariani H., Levitas V.I. Coupled large-strain mechanochemical theory for solid-state reaction with application to oxidation // Acta Materialia. 2021. Vol. 220. 117284. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117284
17. Morozov A., Freidin A.B., Müller W.H. On stress-affected propagation and stability of chemical reaction fronts in solids // International Journal of Engineering Science. 2023. Vol. 189. 103876. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2023.103876
18. Freidin A.B., Vilchevskaya E.N. Chemical Affinity Tensor in Coupled Problems of Mechanochemistry // Encyclopedia of Continuum Mechanics / ed. by H. Altenbach, A. Öchsner. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020. P. 1–17. DOI: 10.1007/978-3-662-53605-6_143-1
19. Mehrer H. Diffusion in solids. Berlin: Springer, 2007. 654 p. DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0
20. Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S.V. Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids. Cham, Switzerland: Springer, 2014. 530 p. DOI: 10.1007/978-3-319-07461-0
21. Дудин Д.С., Келлер И.Э. Обзор подходов к формулировке связанных уравнений взаимной диффузии в вязкоупругом теле // Химическая физика и мезоскопия. 2022. Т. 24, № 3. С. 296–311. DOI: 10.15350/17270529.2022.3.24
22. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
23. Дьярмату И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 304 с.
24. Brassart L., Liu Q., Suo Z. Mixing by shear, dilation, swap, and diffusion // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2018. Vol. 112. P. 253–272. DOI: 10.1016/j.jmps.2017.12.008
25. Заварзин С.В., Оглодков М.С., Чесноков Д.В., Козлов И.А. Высокотемпературная солевая коррозия и защита материалов газотурбинных двигателей (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 3. С. 121–134. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134
26. Дудин Д.С., Келлер И.Э. Описание высокотемпературной оксидной коррозии нихрома связанной моделью хемомеханики // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. 2026. № 1. С. 256–292. DOI: 10.31857/S1026351926010135

27. Darken L.S. Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic System // Transactions of AIME. 1948. Vol. 175. P. 184–201.
28. Dantzig J.A., Boettinger W.J., Warren J.A., McFadden G.B., Coriell S.R., Sekerka R.F. Numerical modeling of diffusion-induced deformation // Metallurgical and Materials Transactions A. 2006. Vol. 37. P. 2701–2714. DOI: 10.1007/BF02586104
29. Stephenson G.B. Deformation during interdiffusion // Acta Metallurgica. 1988. Vol. 36, no. 10. P. 2663–2683. DOI: 10.1016/0001-6160(88)90114-9
30. Daruka I., Szabó I.A., Beke D.L., Cserhádi Cs., Kodentsov A., Van Loo F.J.J. Diffusion-induced bending of thin sheet couples: Theory and experiments in Ti-Zr system // Acta Materialia. 1996. Vol. 44, no. 12. P. 4981–4993. DOI: 10.1016/S1359-6454(96)00099-7
31. Suo Z. A Continuum Theory That Couples Creep and Self-Diffusion // Journal of Applied Mechanics. 2004. Vol. 71, no. 5. P. 646–651. DOI: 10.1115/1.1781176
32. Hartley G.S., Crank J. Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes // Transactions of the Faraday Society. 1949. Vol. 45. P. 801–818. DOI: 10.1039/TF9494500801
33. Knyazeva A.G. Application of Irreversible Thermodynamics to Diffusion in Solids with Internal Surfaces // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. 2020. Vol. 45, no. 4. P. 401–417. DOI: 10.1515/jnet-2020-0021
34. Hageman T., Martínez-Pañeda E. An electro-chemo-mechanical framework for predicting hydrogen uptake in metals due to aqueous electrolytes // Corrosion Science. 2022. Vol. 208. 110681. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110681
35. Jiang C., Zhong Z. A thermo-electro-chemo-mechanically coupling theory considering species diffusion and electrochemical reaction // International Journal of Solids and Structures. 2023. Vol. 267. 112147. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2023.112147
36. Schütze M. Plasticity of protective oxide scales // Material Science and Technology. 1990. Vol. 6, no. 1. P. 32–38. DOI: 10.1179/mst.1990.6.1.32
37. Panicaud B., Grosseau-Poussard J.-L., Kemdehoundja M., Dinhut J.-F. Mechanical features optimization for α -Cr₂O₃ oxide films growing on alloy NiCr₃₀ // Computational Materials Science. 2009. Vol. 46, no. 1. P. 42–48. DOI: 10.1016/j.commatsci.2009.02.003
38. Ning Z., Zhou Q., Liu Z., Li N., Luo Q., Wen D. Effects of imposed stresses on high temperature corrosion behaviour of T91 // Corrosion Science. 2021. Vol. 189. 109595. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109595
39. Simo J.C., Hughes T.J.R. Computational Inelasticity. New York: Springer, 1998. 392 p.
40. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. Теория механо-диффузионных процессов переноса многокомпонентных жидкостей в сшитых эластомерах // Прикладная механика и техническая физика. 1997. Т. 38, № 6. С. 113–129.
41. Wu H., Liang Z., Zhu Z., Tang B., Zhao Q. Oxidation resistance of the 316L manufactured by cold-rolled and selective laser melting in CO₂ and air // Materials Today Communications. 2022. Vol. 33. 104889. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.104889
42. Desu R.K., Krishnamurthy H.N., Balu A., Gupta A.K., Singh S.K. Mechanical properties of austenitic stainless steel 304L and 316L at elevated temperatures // Journal of Materials Research and Technology. 2016. Vol. 5, no. 1. P. 13–20. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.04.001
43. Grosseau-Poussard J.-L., Panicaud B., Ben Afia S. Modelling of stresses evolution in growing thermal oxides on metals. A methodology to identify the corresponding mechanical parameters // Computational Materials Science. 2013. Vol. 71. P. 47–55. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.01.013
44. Song S., Kan Q., Liu Y., Bao C., Lu X., Zhang X. Tensile and creep behavior of 316L austenite stainless steel at elevated temperatures: experiment and crystal plasticity modeling // Acta Mechanica Sinica. 2024. Vol. 40. 423091. DOI: 10.1007/s10409-023-23091-x
45. Benafia S., Retraint D., Yapi Brou S., Panicaud B., Grosseau Poussard J.L. Influence of Surface Mechanical Attrition Treatment on the oxidation behaviour of 316L stainless steel // Corrosion Science. 2018. Vol. 136. P. 188–200. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.03.007
46. Rothman S.J., Nowicki L.J., Murch G.E. Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys // Journal of Physics F: Metal Physics. 1980. Vol. 10. P. 383–398. DOI: 10.1088/0305-4608/10/3/009

Сведения об авторах:

Дудин Дмитрий Сергеевич, вед. инж., Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614018, г. Пермь, ул. Академика Королёва, д. 1; e-mail: dudin.d@icmm.ru; ORCID: 0000-0002-1911-8899

Келлер Илья Эрнстович, дфмн, зав. лаб., ИМСС УрО РАН; e-mail: kie@icmm.ru; ORCID: 0000-0001-9914-8870

Research article

Simulation of high-temperature oxide and sulfide-oxide corrosion of Fe₇₆Cr₂₄ alloy based on a coupled model of chemomechanics

D.S. Dudin, I.E. Keller

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation

The operation of gas turbine engine parts at elevated temperatures in aggressive environments containing oxygen and sulfur compounds leads to the formation of a corrosive film that changes the mechanical characteristics and stress state in the surface layer. This, in turn, affects the rate of propagation of the corrosion product. High-temperature salt corrosion of metal alloys is accompanied by inter-diffusion and chemical reactions between metal components and aggressive substances, swelling of the material and the occurrence of rheological strains. For this reason the description of this process must be carried out within the framework of a coupled formulation. For the theoretical description of the process, a model based on the classical thermodynamics of irreversible processes is used. It includes the equations of mass balance of the components and the equilibrium equation for the material as a whole, and takes into account the elastic-viscous-plastic behavior of corrosion products at elevated temperatures. The COMSOL Multiphysics finite element package was used to calculate the processes of high-temperature oxidation and sulfide-oxide corrosion of a two-component iron and chromium alloy. Analysis of the results obtained showed the formation of a layered structure of a corrosion film, the advance of the front of compressive residual stresses and corrosion deep into the material, and stress relaxation near the surface. A comparison of geometrically linear and nonlinear formulations of the model, considering or ignoring the influence of stresses on diffusion flows and chemical reaction rates, as well as plastic and viscous strains, revealed a significant effect of each of these factors on the propagation velocity of the corrosion front and on the stress-strain state of the material.

Keywords: oxidation, sulfate-induced hot corrosion, chemomechanics, coupled model, interdiffusion, stresses

Received: 19.11.2025 / **Published online:** 01.06.2026

Acknowledgements

The work was carried out as part of a major scientific project funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2024-535 dated April 23, 2024).

References

1. Pivovarova M.V., Gladkiy I.L. Life of gas turbine engine components under corrosive exposure. *Vestnik of Samara University. Aerospace and Mechanical Engineering*. 2019. Vol. 18, no. 3. P. 109–117. DOI: 10.18287/2541-7533-2019-18-3-109-117
2. Nikitin V.I., Rybnikov A.I. Sulfide-oxide corrosion of the materials and coatings of gas turbine blades. *Thermal Engineering*. 2011. Vol. 58, no. 2. P. 109–118. DOI: 10.1134/S004060151102008X
3. Sabri K., Si-Chaib M.O., Gaceb M. Assessment of the degraded high-pressure blades in a land-based gas turbine. *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2021. Vol. 21. P. 689–704. DOI: 10.1007/s11668-020-01076-5
4. Gutman E.M. *Mechanochemistry of Solid Surfaces*. World Scientific Publishing Company, 1994. 332 p.
5. Lokoshchenko A.M., Fomin L.V. Modeling the behavior of materials and structural elements under the impact of aggressive environments (review). *Problems of Strength and Plasticity*. 2018. Vol. 80, no. 2. P. 145–179. DOI: 10.32326/1814-9146-2018-80-2-145-179
6. Evstafeva I., Pronina Y. On the mechanochemical dissolution of shells and its temperature dependence: Discussion of different models. *International Journal of Engineering Science*. 2023. Vol. 190. 103889. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2023.103889
7. Mai W., Soghrati S. A phase field model for simulating the stress corrosion cracking initiated from pits. *Corrosion Science*. 2017. Vol. 125. P. 87–98. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.06.006
8. Ansari T.Q., Huang H., Shi S.-Q. Phase field modeling for the morphological and microstructural evolution of metallic materials under environmental attack. *npj Computational Materials*. 2021. Vol. 7. 143. DOI: 10.1038/s41524-021-00612-7
9. Cui C., Ma R., Martínez-Pañeda E. A phase field formulation for dissolution-driven stress corrosion cracking. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2021. Vol. 147. 104254. DOI: 10.1016/j.jmps.2020.104254
10. Xie C., Bai S., Liu X., Zhang M., Du J. Stress-corrosion coupled damage localization induced by secondary phases in bio-degradable Mg alloys: phase-field modeling. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2024. Vol. 12, no. 1. P. 361–383. DOI: 10.1016/j.jma.2022.04.004
11. Makuch M., Kovacevic S., Wenman M.R., Martínez-Pañeda E. A microstructure-sensitive electro-chemo-mechanical phase-field model of pitting and stress corrosion cracking. *Corrosion Science*. 2024. Vol. 232. 112031. DOI: 10.1016/j.corsci.2024.112031

12. Cheng H.-J., Zhang X.-C., Jia Y.-F., Yang F., Tu S.-T. A finite element simulation on fully coupled diffusion, stress and chemical reaction. *Mechanics of Materials*. 2022. Vol. 166. 104217. DOI: 10.1016/j.mechmat.2022.104217
13. Zhou H., Qu J., Cherkaoui M. Stress–oxidation interaction in selective oxidation of Cr–Fe alloys. *Mechanics of Materials*. 2010. Vol. 42, no. 1. P. 63–71. DOI: 10.1016/j.mechmat.2009.09.007
14. Qin B., Zhong Z. A theoretical model for thermo-chemo-mechanically coupled problems considering plastic flow at large deformation and its application to metal oxidation. *International Journal of Solids and Structures*. 2021. Vol. 212. P. 107–123. DOI: 10.1016/j.ijso1str.2020.12.006
15. Zhao Y., Chen Y., Ai S., Fang D. A diffusion, oxidation reaction and large viscoelastic deformation coupled model with applications to SiC fiber oxidation. *International Journal of Plasticity*. 2019. Vol. 118. P. 173–189. DOI: 10.1016/j.ijplas.2019.02.003
16. Attariani H., Levitas V.I. Coupled large-strain mechanochemical theory for solid-state reaction with application to oxidation. *Acta Materialia*. 2021. Vol. 220. 117284. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117284
17. Morozov A., Freidin A.B., Müller W.H. On stress-affected propagation and stability of chemical reaction fronts in solids. *International Journal of Engineering Science*. 2023. Vol. 189. 103876. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2023.103876
18. Freidin A.B., Vilchevskaya E.N. Chemical Affinity Tensor in Coupled Problems of Mechanochemistry. *Encyclopedia of Continuum Mechanics* / ed. by H. Altenbach, A. Öchsner. Springer Berlin Heidelberg, 2020. P. 1–17. DOI: 10.1007/978-3-662-53605-6_143-1
19. Mehrer H. *Diffusion in solids*. Springer, 2007. 654 p. DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0
20. Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S.V. *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*. Springer, 2014. 530 p. DOI: 10.1007/978-3-319-07461-0
21. Dudin D.S., Keller I.E. Review of Approaches to Formulating Coupled Equations of Interdiffusion in Viscoelastic Media. *Chemical Physics and Mesoscopy*. 2022. Vol. 24, no. 3. P. 296–311. DOI: 10.15350/17270529.2022.3.24
22. Haase R. *Thermodynamics of irreversible processes*. New York: Dover, 1990. 513 p.
23. Gyarmati I. *Non-equilibrium Thermodynamics: Field Theory and Variational Principles*. Berlin: Springer-Verlag, 1970. 184 p.
24. Brassart L., Liu Q., Suo Z. Mixing by shear, dilation, swap, and diffusion. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2018. Vol. 112. P. 253–272. DOI: 10.1016/j.jmps.2017.12.008
25. Zavarzin S.V., Oglodkov M.S., Chesnokov D.V., Kozlov I.A. Hot corrosion and protection of materials of gas turbine engines (review). *Trudy VIAM*. 2022. No. 3. P. 121–134. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134
26. Dudin D.S., Keller I.E. Simulation of high-temperature oxidation in NiCr alloy based on a chemo-mechanical coupled model. *Mechanics of Solids*. 2026. No. 1. P. 256–292.
27. Darken L.S. Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic System. *Transactions of AIME*. 1948. Vol. 175. P. 184–201.
28. Dantzig J.A., Boettinger W.J., Warren J.A., McFadden G.B., Coriell S.R., Sekerka R.F. Numerical modeling of diffusion-induced deformation. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2006. Vol. 37. P. 2701–2714. DOI: 10.1007/BF02586104
29. Stephenson G.B. Deformation during interdiffusion. *Acta Metallurgica*. 1988. Vol. 36, no. 10. P. 2663–2683. DOI: 10.1016/0001-6160(88)90114-9
30. Daruka I., Szabó I.A., Beke D.L., Cserhádi Cs., Kodentsov A., Van Loo F.J.J. Diffusion-induced bending of thin sheet couples: Theory and experiments in Ti–Zr system. *Acta Materialia*. 1996. Vol. 44, no. 12. P. 4981–4993. DOI: 10.1016/S1359-6454(96)00099-7
31. Suo Z. A Continuum Theory That Couples Creep and Self-Diffusion. *Journal of Applied Mechanics*. 2004. Vol. 71, no. 5. P. 646–651. DOI: 10.1115/1.1781176
32. Hartley G.S., Crank J. Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes. *Transactions of the Faraday Society*. 1949. Vol. 45. P. 801–818. DOI: 10.1039/TF9494500801
33. Knyazeva A.G. Application of Irreversible Thermodynamics to Diffusion in Solids with Internal Surfaces. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*. 2020. Vol. 45, no. 4. P. 401–417. DOI: 10.1515/jnet-2020-0021
34. Hageman T., Martínez-Pañeda E. An electro-chemo-mechanical framework for predicting hydrogen uptake in metals due to aqueous electrolytes. *Corrosion Science*. 2022. Vol. 208. 110681. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110681
35. Jiang C., Zhong Z. A thermo-electro-chemo-mechanically coupling theory considering species diffusion and electrochemical reaction. *International Journal of Solids and Structures*. 2023. Vol. 267. 112147. DOI: 10.1016/j.ijso1str.2023.112147
36. Schütze M. Plasticity of protective oxide scales. *Material Science and Technology*. 1990. Vol. 6, no. 1. P. 32–38. DOI: 10.1179/mst.1990.6.1.32
37. Panicaud B., Grosseau-Poussard J.-L., Kemdehoundja M., Dinhut J.-F. Mechanical features optimization for α -Cr₂O₃ oxide films growing on alloy NiCr₃₀. *Computational Materials Science*. 2009. Vol. 46, no. 1. P. 42–48. DOI: 10.1016/j.commatsci.2009.02.003
38. Ning Z., Zhou Q., Liu Z., Li N., Luo Q., Wen D. Effects of imposed stresses on high temperature corrosion behaviour of T91. *Corrosion Science*. 2021. Vol. 189. 109595. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109595
39. Simo J.C., Hughes T.J.R. *Computational Inelasticity*. Springer, 1998. 392 p.
40. Denisyuk E.Y., Tereshatov V.V. Theory of the mechanodiffusion transfer of multicomponent liquids in cross-linked elastomers. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 1997. Vol. 38. P. 913–927. DOI: 10.1007/bf02467957

41. Wu H., Liang Z., Zhu Z., Tang B., Zhao Q. Oxidation resistance of the 316L manufactured by cold-rolled and selective laser melting in CO₂ and air. *Materials Today Communications*. 2022. Vol. 33. 104889. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.104889
42. Desu R.K., Krishnamurthy H.N., Balu A., Gupta A.K., Singh S.K. Mechanical properties of austenitic stainless steel 304L and 316L at elevated temperatures. *Journal of Materials Research and Technology*. 2016. Vol. 5, no. 1. P. 13–20. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.04.001
43. Grosseau-Poussard J.-L., Panicaud B., Ben Afia S. Modelling of stresses evolution in growing thermal oxides on metals. A methodology to identify the corresponding mechanical parameters. *Computational Materials Science*. 2013. Vol. 71. P. 47–55. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.01.013
44. Song S., Kan Q., Liu Y., Bao C., Lu X., Zhang X. Tensile and creep behavior of 316L austenite stainless steel at elevated temperatures: experiment and crystal plasticity modeling. *Acta Mechanica Sinica*. 2024. Vol. 40. 423091. DOI: 10.1007/s10409-023-23091-x
45. Benafia S., Reirant D., Yapi Brou S., Panicaud B., Grosseau Poussard J.L. Influence of Surface Mechanical Attrition Treatment on the oxidation behaviour of 316L stainless steel. *Corrosion Science*. 2018. Vol. 136. P. 188–200. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.03.007
46. Rothman S.J., Nowicki L.J., Murch G.E. Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1980. Vol. 10. P. 383–398. DOI: 10.1088/0305-4608/10/3/009